

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-319538**
(43)Date of publication of application : **24.11.1999**

(51)Int.Cl.
B01J 13/00
B01F 17/00
// C22B 3/44

(21)Application number : **10-138920** (71)Applicant : **NIPPON PAINT CO LTD**
(22)Date of filing : **20.05.1998** (72)Inventor : **KAMO HIROKI**
ISHIBASHI HIDEO

(54) PRODUCTION FOR COLLOID OF NOBLE METAL OR COPPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing stable and high-concentration colloid of noble metal or copper in a liquid phase and to provide stable and high-concentration colloid of noble metal or copper.

SOLUTION: In a method for producing colloid of noble metal or copper, ions of noble metal or copper in an aqueous phase are reduced by amine or the like. Thereby, both formation of noble metal or copper and phase transfer of the above noble metal or copper from the aqueous phase to an organic solvent phase of nonmiscibility with water desirably containing a polymer pigment dispersant are caused and stable colloid particles of noble metal or copper are obtained in the organic solvent phase. Colloid of noble metal or copper is produced by this method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-319538

(43)公開日 平成11年(1999)11月24日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 13/00

B 0 1 J 13/00

Z

B 0 1 F 17/00

B 0 1 F 17/00

// C 2 2 B 3/44

C 2 2 B 3/44

T

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-138920

(22)出願日 平成10年(1998)5月20日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 加茂 比呂毅

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72)発明者 石橋 秀夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74)代理人 弁理士 安富 康男 (外2名)

(54)【発明の名称】 貴金属又は銅のコロイドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 安定でかつ高濃度な貴金属又は銅のコロイドを液相中で製造する方法及び安定でかつ高濃度な貴金属又は銅のコロイドを提供する。

【解決手段】 水相の貴金属又は銅のイオンを、アミン等で還元することにより、貴金属又は銅の生成と、水相から、好ましくは高分子顔料分散剤を含有する水と非混和性の有機溶媒相への前記貴金属又は銅の相間移動とを生ぜしめ、前記有機溶媒相内に安定な貴金属又は銅のコロイド粒子を得る貴金属又は銅のコロイドの製造方法及びこの方法で製造された貴金属又は銅のコロイド。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水相の貴金属又は銅のイオンを還元することにより、貴金属又は銅の生成と、水相から、水と非混和性の有機溶媒相への前記貴金属又は銅の相間移動とを生ぜしめ、前記有機溶媒相内に安定な貴金属又は銅のコロイド粒子を得ることを特徴とする貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項2】 貵金属又は銅のイオンを還元する方法は、還元作用を有する化合物を添加することによるものである請求項1記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項3】 還元作用を有する化合物は、アミンである請求項2記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項4】 アミンは、アルカノールアミンである請求項3記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項5】 水と非混和性の有機溶媒相には、保護コロイドが含有されている請求項1～4記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項6】 保護コロイドは、高分子量顔料分散剤である請求項5記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項7】 高分子量顔料分散剤は、顔料親和性基を主鎖及び／若しくは複数の側鎖に有し、かつ、溶媒部分を構成する複数の側鎖を有する樹形構造の高分子、主鎖中に顔料親和性基からなる複数の顔料親和部分を有する高分子、又は、主鎖の片末端に顔料親和性基からなる顔料親和部分を有する直鎖状の高分子からなるものである請求項6記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項8】 水及び水と非混和性の有機溶媒は、懸濁液体をなしており、前記懸濁液体中の水相／水と非混和性の有機溶媒相の体積比は、20/80～80/20である請求項1～7記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項9】 貴金属又は銅の化合物の水溶液、及び、高分子顔料分散剤を加えた水と非混和性の有機溶媒を混合攪拌した後、還元作用を有する化合物を添加して攪拌下に水相の貴金属又は銅のイオンを還元し、生成した貴金属又は銅を、水相から有機溶媒相に相間移動させ、かくして得られる前記高分子顔料分散剤により安定化された貴金属又は銅のコロイド粒子を含有する有機溶媒相を水相から分離する請求項6記載の貴金属又は銅のコロイドの製造方法。

【請求項10】 水相の貴金属又は銅のイオンを還元することにより、貴金属又は銅の生成と、水相から、水と非混和性の有機溶媒相への前記貴金属又は銅の相間移動とを生ぜしめ、こうして前記有機溶媒相内に得た安定な貴金属又は銅のコロイド粒子からなることを特徴とする貴金属又は銅のコロイド。

【請求項11】 保護コロイドと貴金属又は銅の微粒子との体積比が、保護コロイド／貴金属又は銅の微粒子＝

99.5/0.5～50/50である請求項10記載の貴金属又は銅のコロイド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、安定でかつ高濃度な貴金属又は銅のコロイドを液相法で製造する方法及び貴金属又は銅のコロイドに関する。

【0002】

【従来の技術】貴金属や銅のコロイドは、化学的に変化しにくく、粒径が数nm～数十nm程度の、いわゆるナノ粒子を構成する。また、各コロイド特有の色を発色し、例えば、金コロイドは、粒径に応じて、青、青紫、赤紫等の色を示す。

【0003】近年、貴金属や銅のコロイドのこのような特性に注目して、塗料や樹脂組成物の着色材への用途を含む各種用途への適用が期待されている。この場合、貴金属や銅のコロイド懸濁液の製造方法には、大別して気相法と液相法とがある。

【0004】気相法では、非常に高濃度の貴金属コロイド溶液を製造することは可能である。しかしながら、この方法で得られるコロイド粒子は、粒度分布を制御することが困難であり、広い粒度分布を有するものであった。また、この技術では、気相法を行うための特別な装置が必要であり、製造上不利であった。

【0005】液相法は、貴金属や銅のイオンを液中で還元する方法であり、粒度分布が狭く色材として有用なコロイド懸濁液が得られるが、還元過程で粒子が凝集しやすく、一般に、コロイド懸濁液は低濃度で、かつ、多量の分散剤が必要である。

【0006】例えば、特開昭63-283743号公報には、分散媒、金属及び特定の高分子を使用した高分子保護金属コロイドが開示されている。この技術では、得られる高分子保護金属コロイドは、0.5mMと濃度が非常に低い。

【0007】ジャーナル・オブ・サーフィス・サイエンス・アンド・テクノロジー (J. Surface Sci. Technol.) 8巻、209頁(1992年)には、保護コロイドと還元剤とを一つの薬剤で兼用して貴金属コロイドを製造する方法が開示されている。特開昭62-121640号公報には、特定の界面活性剤と還元剤とを用いてヒドロゾルを作成した後、水分を除去して有機溶媒を加えることにより貴金属コロイドのオルガノゾルを調製する方法が開示されている。

【0008】また、特開平6-269684号公報には、金属微粒子の水分散液を、界面活性剤の存在下に非水液体と接触させ、水溶性塩を添加してこの金属微粒子を水分散液から非水液に移動させる金属微粒子の水分散液の製造方法が開示されている。更に、油溶性界面活性剤で水を含むマイクロエマルジョンを作り、この中に

50 溶解した貴金属塩を還元して分散液を調製する方法や、

貴金属塩を水相から抽出剤を用いて非水液体相に移動させ、これを還元することにより貴金属微粒子の分散液を調製する方法にも言及している。

【0009】しかしながら、これらの技術では、得られる貴金属コロイドは、樹脂等と混合すると凝集しやすく、コロイド溶液の濃度も低く、高濃度の貴金属コロイドを製造することができなかつた。また、使用される還元剤が高価であるため、貴金属コロイドを安価に製造す*

* ことができない。

【0010】貴金属や銅のコロイドの製造方法は、他にも提案されているが、以下の表1に記載したように、還元剤を用いて製造された貴金属や銅のコロイドを溶液とした場合、いずれも濃度が低いものであった。

【0011】

【表1】

文献名	コロイド形態	還元剤	濃度(mM)
特開昭63-283743号公報	ヒドロゾル オルガノゾル	NaBH ₄ クエン酸ナトリウム hv 等	0. 5
特開昭61-133202号公報	ヒドロゾル オルガノゾル	NaBH ₄ クエン酸ナトリウム hv 等	0. 5
Langmuir, 8, 59(1992)	オルガノゾル	hv	0. 25
Coll. Polym. Sci., 274, 889(1996)	ヒドロゾル	4-フジ-9465	2. 0
J. Mater. Sci. Let., 15, 948(1996)	オルガノゾル	NaBH ₄	1.0

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、安定でかつ高濃度な貴金属又は銅のコロイドを液相中で製造する方法及び安定でかつ高濃度な貴金属又は銅のコロイドを提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、水相の貴金属又は銅のイオンを還元することにより、貴金属又は銅の生成と、水相から、水と非混和性の有機溶媒相への上記貴金属又は銅の相間移動とを生ぜしめ、上記有機溶媒相内に安定な貴金属又は銅のコロイド粒子を得る貴金属又は銅のコロイドの製造方法である。

【0014】本発明の方法においては、水相中に貴金属又は銅のイオンを存在させておき、これを還元することにより、還元して生成した貴金属又は銅の微粒子は、水相からより安定な上記有機溶媒相に相間移動する。上記有機溶媒中には、好ましくは保護コロイドが少量存在しており、この作用で安定なコロイド粒子となるので、水相の貴金属又は銅のイオンは、実質的にすべて相間移動して有機溶媒相に高濃度で存在するようになる。かくして、本発明の特徴である高濃度のオルガノゾルを極めて少量の保護コロイドの使用で得ることができる。

【0015】本発明はまた、上記製造方法で上記有機溶媒相内に得た安定な貴金属又は銅のコロイド粒子からなる貴金属又は銅のコロイドでもある。このものは、上記製造方法により、貴金属又は銅のコロイド粒子に対する保護コロイドの量を極めて少量とすることができます。以下に本発明を詳述する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明においては、上記貴金属としては特に限定されず、例えば、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等を挙げることができる。なかでも、金、銀、白金が好ましい。

【0017】上記貴金属又は銅のイオンは、水に可溶性の化合物を溶解して調製することができる。上記化合物としては上記貴金属又は銅を含む水溶性のものであれば特に限定されず、例えば、塩化金酸、硝酸銀、酢酸銀、過塩素酸銀、塩化白金酸、塩化白金酸カリウム、塩化銅(II)、酢酸銅(II)、硫酸銅(II)等を挙げることができる。

【0018】上記貴金属又は銅の化合物は、50 mM以上の濃度となるように水で溶解されることが好ましい。50 mM未満であると、充分高濃度のコロイド溶液を得ることができないことがあり好ましくない。より好ましくは、100 mM以上である。

【0019】貴金属として銀を使用する場合、上記水溶液は、pH 7以下であることが好ましい。pH 7を超えると、例えば、銀の化合物として硝酸銀を用いる場合、銀イオンを還元する際に酸化銀等の副生成物が生成し、溶液が白濁するので好ましくない。上記水溶液のpHが7を超える場合には、例えば、0.1 N程度の硝酸等を添加して、pHを7以下に調整することが好ましい。

【0020】上記貴金属又は銅のイオンを貴金属又は銅に還元する方法としては、例えば、高圧水銀灯により光照射する方法、還元作用を有する化合物を添加する方法

等を挙げることができる。このうち、還元作用を有する化合物を添加する方法が、特別な装置を必要とせず、製造上有利である。

【0021】上記還元作用を有する化合物は、還元剤として通常使用される各種のものを使用することができ、例えば、従来より還元剤として使用されている水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属水素化ホウ素塩；ヒドラジン化合物；クエン酸又はその塩、コハク酸又はその塩、アスコルビン酸又はその塩等を使用することができる。また、本発明においては、上記還元剤のほかに、アミンを使用することができる。

【0022】上記アミンは、通常は還元剤として使用されないものであるが、本発明者らは、意外にも、上記貴金属又は銅の化合物の溶液にアミンを添加して攪拌、混合することによって、貴金属イオンや銅イオン等が常温付近で貴金属、銅に還元されることを見いたした。本発明においては、アミンを使用することにより、危険性や有害性の高い還元剤を使用する必要がなく、加熱や特別な光照射装置を使用することなしに、5～100°C程度、好ましくは20～80°C程度の温かな条件で、貴金属又は銅の化合物を還元することができる。従って、アミンを使用する場合には、後に説明する高分子量顔料分散剤の使用と相まって、本発明の目的を極めて有利に達成することができる。

【0023】上記アミンとしては特に限定されず、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシリルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン等の脂肪族アミン；ビペリジン、N-メチルビペリジン、ビペラジン、N,N-ジメチルビペラジン、ビロリジン、N-メチルビロリジン、モルホリン等の脂環式アミン；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン、ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルキシリレンジアミン等のアラルキルアミン等を挙げることができる。

【0024】また、上記アミンとして、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパンノールアミン、2-(3-アミノプロピルアミノ)エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパンノール等のアルカノールアミンを挙げることができ。上記アミンとしては、アルカノールアミンが好まし

い。

【0025】上記アミンの添加量は、上記貴金属又は銅の化合物1molに対して1～20molが好ましい。1mol未満であると、還元が充分に行われず、20molを超えると、生成したコロイド粒子の対凝集安定性が低下する。より好ましくは、2～8molである。

【0026】また、上記還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用する場合、上記水素化ホウ素ナトリウムは、高価であり、取り扱いにも留意しなければならないが、常温で還元することができるので、加熱や特別な光照射装置を用意する必要がない。

【0027】上記水素化ホウ素ナトリウムの添加量は、上記貴金属又は銅の化合物1molに対して1～50molが好ましい。1mol未満であると、還元が充分に行われず、50molを超えると、対凝集安定性が低下する。より好ましくは、1.5～10molである。

【0028】上記還元剤としてクエン酸又はその塩を使用する場合、アルコールの存在下で加熱還流することによって貴金属イオンや銅イオン等を還元することができる。上記クエン酸又はその塩は、非常に安価であり、入手が容易である利点がある。上記クエン酸又はその塩としては、クエン酸ナトリウムを使用することが好ましい。

【0029】上記クエン酸又はその塩の添加量は、上記貴金属又は銅の化合物1molに対して1～50molが好ましい。1mol未満であると、還元が充分に行われず、50molを超えると、対凝集安定性が低下する。より好ましくは、1.5～10molである。

【0030】本発明の方法において、上記水と非混和性の有機溶媒としては特に限定されず、例えば、トルエン、メチルイソブチルケトン、キシレン、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ノルマルベンタン、ノルマルヘプタン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、エチルベンゼン等を挙げることができる。

【0031】上記水と非混和性の有機溶媒中には、保護コロイドが含有されていることが好ましい。上記保護コロイドとしては疎水コロイドを安定化させる作用を有するものであれば使用可能であり、例えば、セルロース、デンプン、纖維等の天然高分子；ポリスチレン、ナイロン、ポリアセタール等の合成高分子；アルミナ、シリカ、粘土鉱物等の複合酸化物；界面活性剤、クエン酸、クエン酸の塩等を使用可能であるが、本発明においては、特に、高分子量顔料分散剤が好ましい。

【0032】上記高分子量顔料分散剤は、高分子量重合体に顔料表面に対する親和性の高い官能基が導入されている両親媒性の共重合体である。このものは、塗料用等の樹脂組成物に対して充分な相溶性を有することから、有機顔料又は無機顔料の分散剤として好適であり、通常は、顔料ペーストの製造時に顔料分散剤として使用され

ているものである。

【0033】上記高分子量顔料分散剤は、分散対象物である顔料粒子との相互作用に基づいて、その機能を発揮する。上記分散対象物である顔料粒子は、一般に、粒径が $100\text{ }\mu\text{m}$ ～数 $100\text{ }\mu\text{m}$ の金属酸化物や有機化合物である。すなわち、上記高分子量顔料分散剤は、このような顔料粒子の特性に適合した分散機能性高分子である。一方、貴金属や銅のコロイド粒子の粒径は、数nm～数 10 nm であり、その粒径は、顔料粒子のそれの約 1000 分の 1 であって、その体積は、顔料粒子の 10^{-3} 倍程度である。また、言うまでもなく、貴金属や銅のコロイド粒子は、化合物ではなく単体金属である。このように一般的な顔料粒子と貴金属及び銅のコロイド粒子とは、物理的実体が全く別なものである。一般に、物理的実体の大きさの次元が極端に異なるものは、その物理・化学的ふるまいを異にするものであることが知られており、かかる物理・化学的常識に従えば、上記高分子量顔料分散剤がコロイド粒子の保護コロイドとして使用可能な高分子の選択肢の一つとして挙げられることはあり得なかった。

【0034】しかしながら、本発明者らは、予想外にも、上記高分子量顔料分散剤が貴金属又は銅のコロイド粒子の保護コロイドとして機能し、上記高分子量顔料分散剤の使用により、非常に高濃度の貴金属又は銅のコロイド溶液が得られることを見いだした。従って、本発明者らは、貴金属又は銅のコロイド粒子を高い濃度で含有した貴金属又は銅のコロイド溶液を得るうえで、この高分子量顔料分散剤が極めて優れた効果を発揮することの知見を獲得した。

【0035】上記高分子量顔料分散剤としては特に限定されないが、以下に説明するものを好適に使用することができる。すなわち：

(1) 顔料親和性基を主鎖及び／又は複数の側鎖に有し、かつ、溶媒和部分を構成する複数の側鎖を有する樹形構造の高分子

(2) 主鎖中に顔料親和性基からなる複数の顔料親和部分を有する高分子

(3) 主鎖の片末端に顔料親和性基からなる顔料親和部分を有する直鎖状の高分子

【0036】ここで、上記顔料親和性基とは、顔料の表面に対して強い吸着力を有する官能基をいい、例えば、オルガノゾルにおいては、第3級アミノ基、第4級アンモニウム、塩基性窒素原子を有する複素環基、ヒドロキシル基、カルボキシル基；ヒドロゾルにおいては、フェニル基、ラウリル基、ステアリル基、ドデシル基、オレイル基等を挙げることができる。本発明において、上記顔料親和性基は、貴金属又は銅に対して強い親和力を示す。上記高分子量顔料分散剤は、上記顔料親和性基を有することにより、貴金属又は銅の保護コロイドとして充分な性能を発揮することができる。

【0037】上記樹形構造の高分子(1)は、上記顔料親和性基を有する複数の側鎖とともに、溶媒和部分を構成する複数の側鎖を主鎖に結合した構造のものであり、これらの側鎖があたかも櫛の歯のように主鎖に結合されているものである。本明細書中、上述の構造を樹形構造と称する。上記樹形構造の高分子(1)において、上記顔料親和性基は、側鎖末端に限らず、側鎖の途中や主鎖中に複数存在していてもよい。なお、上記溶媒和部分は、溶媒に親和性を有する構造をいう。上記溶媒和部分は、例えば、水溶性の重合鎖、親油性の重合鎖等から構成されている。

【0038】上記樹形構造の高分子(1)としては特に限定されず、例えば、特開平5-177123号公報に開示されている1個以上のポリ(カルボニル-C₁～C_n-アルキレンオキシ)鎖を有し、これらの各鎖が3～80個のカルボニル-C₁～C_n-アルキレンオキシ基を有しあつアミド又は塩架橋基によってポリ(エチレンイミン)に結合されている構造のポリ(エチレンイミン)又はその酸塩からなるもの；特開昭54-37082号公報に開示されているポリ(低級アルキレン)イミンと、遊離のカルボン酸基を有するポリエステルとの反応生成物よりなり、各ポリ(低級アルキレン)イミン連鎖に少なくとも2つのポリエステル連鎖が結合されたもの；特公平7-24746号公報に開示されている末端にエポキシ基を有する高分子量のエポキシ化合物に、アミン化合物と数平均分子量300～700のカルボキシル基含有プレポリマーとを同時に又は任意順に反応させて得られる顔料分散剤等を挙げることができる。

【0039】上記樹形構造の高分子(1)は、顔料親和性基が1分子中に2～3000個存在するものが好ましい。2個未満であると、分散安定性が充分ではなく、3000個を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。より好ましくは、25～1500個である。

【0040】上記樹形構造の高分子(1)は、溶媒和部分を構成する側鎖が1分子中に2～1000存在するものが好ましい。2未満であると、分散安定性が充分ではなく、1000を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。より好ましくは、5～500である。

【0041】上記樹形構造の高分子(1)は、数平均分子量が2000～1000000であることが好ましい。2000未満であると、分散安定性が充分ではなく、1000000を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。より好ましくは、4000～500000である。

【0042】上記主鎖中に顔料親和性基からなる複数の

顔料親和部分を有する共重合体(2)は、複数の顔料親和性基が主鎖にそって配置されているものであり、上記顔料親和性基は、例えば、主鎖にペンドントしているものである。本明細書中、上記顔料親和部分は、上記顔料親和性基が1つ又は複数存在して、顔料表面に吸着するアンカーとして機能する部分をいう。

【0043】上記共重合体(2)としては、例えば、特開平4-210220号公報に開示されているポリイソシアネートと、モノヒドロキシ化合物及びモノヒドロキシモノカルボン酸又はモノアミノモノカルボン酸化合物の混合物、並びに、少なくとも1つの塩基性環窒素とイソシアネート反応性基とを有する化合物との反応物；特開昭60-16631号公報、特開平2-612号公報、特開昭63-241018号公報に開示されているポリウレタン／ポリウレアよりなる主鎖に複数の第3級アミノ基又は塩基性環式窒素原子を有する基がペンドントした高分子；特開平1-279919号公報に開示されている水溶性ポリ(オキアルキレン)鎖を有する立体安定化単位、構造単位及びアミノ基含有単位からなる共重合体であって、アミノ基含有単位が第3級アミノ基若しくはその酸付加塩の基又は第4級アンモニウムの基を含有しており、該共重合体1g当たり0.025～0.5ミリ当量のアミノ基を含有する共重合体；特開平6-100642号公報に開示されている付加重合体からなる主鎖と、少なくとも1個のC₁～C₄アルコキシポリエチレン又はポリエチレン-コプロビレングリコール(メタ)アクリレートからなる安定化剤単位となり、かつ、2500～20000の重量平均分子量を有する両親媒性共重合体であって、主鎖は、30重量%までの非官能性構造単位と、合計で70重量%までの安定化剤単位及び官能性単位を含有しており、上記官能性単位は、置換されているか又は置換されていないスチレン含有単位、ヒドロキシル基含有単位及びカルボキシル基含有単位であり、ヒドロキシル基とカルボキシル基、ヒドロキシル基とスチレン基及びヒドロキシル基とプロピレンオキシ基又はエチレンオキシ基との比率が、それぞれ、1:0.10～26.1；1:0.28～25.0；1:0.80～66.1である両親媒性高分子等を挙げることができる。

【0044】上記共重合体(2)は、顔料親和性基が1分子中に2～3000個存在するものが好ましい。2個未満であると、分散安定性が充分ではなく、3000個を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。より好ましくは、25～1500個である。

【0045】上記共重合体(2)は、数平均分子量が2000～1000000であることが好ましい。2000未満であると、分散安定性が充分ではなく、1000000を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が

低下する。より好ましくは、4000～50000である。

【0046】上記主鎖の片末端に顔料親和性基からなる顔料親和部分を有する直鎖状の高分子(3)は、主鎖の片末端のみに1つ又は複数の顔料親和性基からなる顔料親和部分を有しているが、顔料表面に対して充分な親和性を有するものである。

【0047】上記直鎖状の高分子(3)としては特に限定されず、例えば、特開昭46-7294号公報に開示されている一方が塩基性であるA-Bブロック型高分子；米国特許第4656226号明細書に開示されているAブロックに芳香族カルボン酸を導入したA-Bブロック型高分子；米国特許第4032698号明細書に開示されている片末端が塩基性官能基であるA-Bブロック型高分子；米国特許第4070388号明細書に開示されている片末端が酸性官能基であるA-Bブロック型高分子；特開平1-204914号公報に開示されている米国特許第4656226号明細書に記載のAブロックに芳香族カルボン酸を導入したA-Bブロック型高分子の耐候変性を改良したもの等を挙げができる。

【0048】上記直鎖状の高分子(3)は、顔料親和性基が1分子中に2～3000個存在するものが好ましい。2個未満であると、分散安定性が充分ではなく、3000個を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。より好ましくは、5～1500個である。

【0049】上記直鎖状の高分子(3)は、数平均分子量が1000～1000000であることが好ましい。1000未満であると、分散安定性が充分ではなく、1000000を超えると、粘度が高すぎて取り扱いが困難となり、また、コロイド粒子の粒度分布が広くなり、彩度が低下する。より好ましくは、2000～50000である。

【0050】上記高分子量顔料分散剤としては、市販されているものを使用することもできる。上記市販品としては、例えば、ソルスベース20000、ソルスベース24000、ソルスベース26000、ソルスベース27000、ソルスベース28000(ゼネカ社製)；ディスバービック160、ディスバービック161、ディスバービック162、ディスバービック163、ディスバービック166、ディスバービック170、ディスバービック180、ディスバービック182、ディスバービック184、ディスバービック190(ピックケミー社製)；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49(EFKAケミカル社製)；ポリマー100、ポリマー120、ポリマー150、ポリマー400、ポリマー401、ポリマー402、ポリマー403、ポリマー450、ポリマー451、ポリマー452、ポリマー453(EFKAケミカル社製)；アジ

スパーPB711、アシスパーPA111、アシスパーPB811、アシスパーPW911（味の素社製）；フローレンDOPA-158、フローレンDOPA-22、フローレンDOPA-17、フローレンTG-730W、フローレンG-700、フローレンTG-720W（共栄社化学社製）等を挙げることができる。

【0051】上記高分子量顔料分散剤は、顔料親和性基が側鎖に存在し、溶媒和部分を構成する側鎖を有するグラフト構造のもの〔上記樹形構造の高分子（1）〕；主鎖に、顔料親和性基を有するもの〔上記共重合体（2）及び上記直鎖状の高分子（3）〕であるので、コロイド粒子の分散性が良好であり、貴金属又は銅のコロイド粒子に対する保護コロイドとして好適である。

【0052】上記高分子量顔料分散剤の配合量は、上記貴金属又は銅100重量部に対して5～1000重量部が好ましい。5重量部未満であると、上記貴金属又は銅のコロイド粒子の分散性が不充分であり、1000重量部を超えると、塗料や樹脂成型物に配合した際に、バインダー樹脂に対する高分子量顔料分散剤の混入量が多くなり、物性等に不具合が生じやすくなる。より好ましくは、20～200重量部である。従って、本発明においては、添加量の下限を極めて少量とすることができる。

【0053】本発明の方法においては、水及び水と非混和性の上記有機溶媒は、懸濁液体をなしていることが相間移動のうえで好ましい。上記懸濁液体中の水相／水と非混和性の有機溶媒相の体積比は、20/80～80/20であることが好ましい。より好ましくは40/60～60/40である。すなわち、上記懸濁液体は、水相中に有機溶媒の液滴が懸濁する場合であってもよく、その逆に有機溶媒中に水が懸濁する場合であってもよい。

【0054】かくして、本発明の方法を典型的に述べれば、貴金属又は銅の化合物の水溶液、及び、上記高分子顔料分散剤を加えた水と非混和性の有機溶媒を混合攪拌して懸濁液体となした後、上記還元作用を有する化合物を添加して攪拌下に水相の貴金属又は銅のイオンを還元し、生成した貴金属又は銅を、水相から有機溶媒相に相間移動させ、かくして得られる上記高分子顔料分散剤により安定化された貴金属又は銅のコロイド粒子を含有する有機溶媒相をデカンテーションにより水相から分離すれば、オルガノゾルの高濃度のものを直ちに得ることができる。すなわち、本発明の方法によれば、予め固体ゾルを調製しこれを有機溶媒に分散させる手法を探ることなく、直接に所望の貴金属又は銅のコロイドを調製することができる。

【0055】本発明の方法により、有機溶媒相と水相とを、例えば、静置しておいて二相に分離させれば、水相は容易に分離除去することができる。こうして得られる貴金属又は銅のコロイド溶液中の貴金属又は銅のコロイドの濃度は、例えば、0.1～10M程度とすることができます。また、得られた貴金属又は銅のコロイド溶液

は、典型的には、コロイド粒径が1～30nmであり、粒度分布が狭いので、濃色かつ彩度の高いものとなる。

【0056】本発明の貴金属又は銅のコロイドの製造方法は、水相の貴金属又は銅のイオンを還元することにより、貴金属又は銅の生成とともに、水相から、水と非混和性の有機溶媒相への上記貴金属又は銅の相間移動とを生ぜしめ、上記有機溶媒相内に安定な貴金属又は銅のコロイド粒子を得ることができる。この方法によれば、還元により貴金属又は銅の生成と上記有機溶媒相への相間移動とが生じ、従って、予め水相中に存在させた貴金属又は銅の微粒子を相間移動させる場合と異なり、水相中のイオン濃度を充分高くすることができ、有機溶媒相中に得られるコロイド濃度を充分高くすることができる。また、本発明の方法は、上記貴金属又は銅の化合物を水に溶解し、上記高分子量顔料分散剤を加えた水と非混和性の有機溶媒と混合した後、水相中の貴金属又は銅のイオンを還元するという少ない工程で簡便に行うことができ、従来の貴金属のコロイド溶液と比較して10倍以上高濃度の貴金属又は銅のコロイド溶液を製造することができる。特に、アルカノールアミンを使用することにより、温和な条件で簡便に製造することができる。

【0057】本発明の貴金属又は銅のコロイドは、上述の方法により製造したものであるので、彩度が高く、着色性が良好であり、着色材として好適である。また、本発明の貴金属又は銅のコロイドは、高分子量顔料分散剤の使用により、塗料や樹脂等の高分子バインダーとの相溶性が良好であり、このような高分子バインダーに添加しても安定で凝集せず、充分な着色性を有しているので、塗料や樹脂成型物の着色材としても好適である。

【0058】上述した本発明の貴金属又は銅のコロイドを着色材として用いた場合、得られる塗膜や成形物に鮮やかな色を付与することができ、付与された色は化学的に安定であるので退色せず、自動車用塗料、建築外装用塗料、液晶カラーフィルター用着色材等の耐候性、耐久性、耐熱性、美粧性が要求される分野に好適に使用することができる。

【0059】本発明の貴金属又は銅のコロイドは、しかも、保護コロイドの量が少ない。例えば、保護コロイドと貴金属又は銅の微粒子との全量に対する保護コロイドの割合は、10～15重量%程度を達成可能である。この程度の保護コロイド量であると、貴金属又は銅の微粒子の密度を考慮するならば、保護コロイドの体積と貴金属又は銅の微粒子の体積との比は、99.5/0.5～50/50の範囲を達成でき、しかも、この比は1にかなり近づいていることが判る。換言すれば、本発明の貴金属又は銅のコロイドは、貴金属又は銅の微粒子同士が充分に接近していると考えられ、この特徴に由来する各種の特性を期待することができる。

【0060】本発明の貴金属又は銅のコロイドはまた、例えば、各種光学材料等に好適に使用することができ

る。

【0061】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0062】実施例1 金オルガノゾルの調製

0. 5Mの塩化金酸水溶液12mlを反応容器にとり、保護コロイドとして高分子量顔料分散剤（ソルスバース24000、ゼネカ社製）0. 2gをトルエン32gに溶かした溶液を加えて混合攪拌した。充分攪拌した後、ジメチルアミノエタノールを2. 7g添加して室温下で1時間攪拌した。静置すると無色透明の水相と濃赤色の有機溶媒相に分離した。有機溶媒相のみを抽出した後、水洗することにより金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイドのトルエン溶液を得た。分光光度計により金プラズモンに由来する530nmの吸収スペクトルが認められた。金プラズモンに由来する吸収スペクトルは、粒径が数nm～数十nm程度の、所謂ナノ粒子において見られるものであることが知られている。従って、このことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイドは、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0063】実施例2 金オルガノゾルの調製

保護コロイドとして、ソルスバース24000の代わりに、ソルスバース28000を用いたこと以外は実施例1と同様にして、金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmの吸収スペクトルが認められたことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0064】実施例3 金オルガノゾルの調製

トルエンの代わりにメチルイソブチルケトンを用いたこと以外は実施例1と同様にして、金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmの吸収スペクトルが認められたことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0065】実施例4 金オルガノゾルの調製

トルエンの代わりにキシレンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmの吸収スペクトルが認められたことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0066】実施例5 金オルガノゾルの調製

アミンとして2-ジメチルアミノエタノールの代わりにジエチルメチルアミン2. 2gを用いたこと以外は、実

施例1と同様にして、金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmの吸収スペクトルが認められたことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0067】実施例6 金オルガノゾルの調製

アミンとして2-ジメチルアミノエタノールの代わりにN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン3. 9gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmの吸収スペクトルが認められたことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0068】実施例7 金オルガノゾルの調製

0. 5Mの塩化金酸水溶液12mlを反応容器にとり、保護コロイドとして0. 06gのゼネカ社製のソルスバース24000（商品名）をトルエン32gに溶かした溶液を加えて混合攪拌した。充分攪拌した後、アスコルビン酸を添加して1時間攪拌した。静置すると無色透明の水相と濃赤色の有機溶媒相に分離した。有機溶媒相のみを抽出した後、水洗することにより金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイドのトルエン溶液を得た。分光光度計により530nmの金プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められたことから金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0069】実施例8 金オルガノゾルの調製

還元剤としてアスコルビン酸の代わりにクエン酸を用いたこと以外は実施例7と同様にして、金濃度0. 16Mの濃厚で鮮やかな赤色の金コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmの吸収スペクトルが認められたことから、金コロイドの生成を確認できた。この金コロイド溶液は、3ヶ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0070】実施例9 銀オルガノゾルの調製

硝酸酸性の1M硝酸銀水溶液480mlを反応容器にとり、保護コロイドとして21. 5gのゼネカ社製ソルスバース24000（商品名）をトルエン64. 5gに溶かした溶液を加えて混合攪拌した。充分混合した後、ジメチルアミノエタノール213. 9g添加して室温下で6時間攪拌した後静置すると無色透明の水相と濃黄色の有機溶媒相に分離した。有機溶媒相のみを抽出した後、水洗することにより銀濃度5. 0Mの濃厚で鮮やかな黄色の銀コロイドのトルエン溶液を得た。分光光度計により420nmに銀プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められたことから銀コロイドの生成を確認でき

た。この銀コロイド溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0071】実施例10 銀オルガノゾルの調製

保護コロイドとして、ソルスバース24000の代わりにソルスバース28000を用いたこと以外は、実施例9と同様にして、銀濃度5.0Mの濃厚で鮮やかな黄色の銀コロイド溶液を得た。分光光度計により420nmに銀プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められることから銀コロイドの生成を確認できた。この銀コロイド溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0072】実施例11 銀オルガノゾルの調製

トルエンの代わりに、メチルイソブチルケトンを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、銀濃度5.0Mの濃厚で鮮やかな黄色の銀コロイド溶液を得た。分光光度計により420nmに銀プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められることから銀コロイドの生成を確認できた。この銀コロイド溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0073】実施例12 銀オルガノゾルの調製

トルエンの代わりに、キシレンを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、銀濃度5.0Mの濃厚で鮮やかな黄色の銀コロイド溶液を得た。分光光度計により420nmに銀プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められることから銀コロイドの生成を確認できた。この銀コロイド溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0074】実施例13 銀オルガノゾルの調製

アミンとして2-ジメチルアミノエタノールの代わりにジメチルエチルアミン175.5gを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、銀濃度5.0Mの濃厚で鮮やかな黄色の銀コロイド溶液を得た。分光光度計により420nmに銀プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められることから、銀コロイドの生成を確認できた。この銀コロイド溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0075】実施例14 銀オルガノゾルの調製

アミンとして2-ジメチルアミノエタノールの代わりにN,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン312.6gを用いたこと以外は、実施例9と同様にして、銀濃度5.0Mの濃厚で鮮やかな黄色の銀コロイド溶液を得た。分光光度計により530nmに銀プラズモンに由来する吸収スペクトルが認められたことから、銀コロイドの生成を確認できた。この銀コロイド溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0076】実施例15 銅オルガノゾルの調製

1M塩化銅水溶液50mlを反応容器にとり、保護コロイドとして4.5gのゼネカ社製後ソルスバース2400（商品名）をトルエン13.5gに溶かした溶液を

加えて混合攪拌した。充分混合した後、2Mの水素化ホウ素リチウム水溶液50mlを加えて1時間攪拌し反応を行った。静置後、無色透明の水相と濃赤色の有機溶媒相に分離した。有機溶媒相のみを抽出した後、水洗することにより銅濃度3.0Mの濃厚で鮮やかな赤色の銅コロイドのトルエン溶液を得た。この銅コロイドのトルエン溶液は、3ヵ月以上貯蔵しても、色の変化や沈殿の生成がなく、極めて安定であった。

【0077】比較例1

10 有機溶媒として水と混和性のアセトンを使用したこと以外は、実施例1と同様にして金オルガノゾルを調製した。ただし、この場合、有機溶媒相と水相とは分離せず、水を不純物として含まない金非水分散液は得られなかった。

【0078】比較例2

特願平3-358548号の方法、すなわち、予め調製した金微粒子の水分散液を界面活性剤の存在下、水と相分離する非水溶液に接触させ、微粒子を水分散液から非水液体中に相間移動させ、この二相混合物から非水分散液を分離する方法により、金微粒子の非水溶液の製造を試みるために、文献(Y. Nakao and K. K aeriyama, Journal of Colloid and Interface Science, 110, No. 1, 82 (1986))記載の方法により金微粒子の水分散液の調製を試みた。金濃度を数十mM以上にすると、金イオンを還元したときに黒色の沈殿が生成し、安定な金水分散液は得られなかった。従って、金濃度数十mM以上の水分散液を使用して相間移動により金微粒子の非水溶液を製造することはできなかつた。

20 【0079】また、上記文献の方法により、上記濃度より低濃度であって安定な金水分散液を製造し、これを用いて界面活性剤の存在下、トルエンに接触させ相間移動させ、この二相混合物からトルエン分散液を分離する方法を採用した場合には、金微粒子のトルエン溶液を製造することができたが、しかし、安定に生成できる金非水分散液の金濃度は、高々数十mM程度であった。

【0080】

【発明の効果】本発明の貴金属又は銅のコロイドの製造方法は、上述の構成よりなるので、安定かつ高濃度な貴金属又は銅のコロイドを液相中で製造することができる。本発明の方法により、高濃度のオルガノゾルを製造することができる。本発明の貴金属又は銅のコロイドは、保護コロイドの量を極めて少量とすることができる。このため、光学材料、触媒、抗体の担体、導電性ペースト等の用途や、その他、従来のコロイドと異なる用途に適用可能である。

【0081】また、本発明の貴金属又は銅のコロイド溶液の製造方法は、上述のとおりであるので、濃色で彩度が高く、着色材として好適な貴金属又は銅のコロイドを

(10)

17

製造することができる。

特開平11-319538

18